

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-526361

(P2002-526361A)

(43)公表日 平成14年8月20日(2002.8.20)

(51)Int.Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	7-コード <sup>7</sup> (参考)
C 01 B 31/02	1 0 1	C 01 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 01 J 23/28		B 01 J 23/28	M 4 G 0 6 9
23/88		23/88	M

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21)出願番号	特願2000-574021(P2000-574021)	(71)出願人	ウィリアム・マーシュ・ライス・ユニバーシティ
(86) (22)出願日	平成11年9月17日(1999.9.17)		アメリカ合衆国テキサス州77843, ヒュー
(85)翻訳文提出日	平成13年3月16日(2001.3.16)		ストン, メイン・ストリート 6100
(86)国際出願番号	P C T / U S 9 9 / 2 1 3 6 7	(72)発明者	スモークリー, リチャード・イー
(87)国際公開番号	W O 0 0 / 1 7 1 0 2		アメリカ合衆国テキサス州77005, ヒュー
(87)国際公開日	平成12年3月30日(2000.3.30)		ストン, ボルスパール・ストリート 1816
(31)優先権主張番号	6 0 / 1 0 1, 0 9 3	(72)発明者	ハフナー, ジェイソン・エイチ
(32)優先日	平成10年9月18日(1998.9.18)		アメリカ合衆国マサチューセッツ州02144,
(33)優先権主張国	米国 (U S)		サマービル, ハイランド・アベニュー
			373, ナンバー 203
		(74)代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)

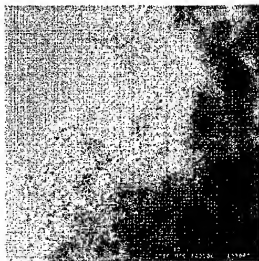
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属粒子からの単層カーボンナノチューブの接触成長

## (57)【要約】

単層カーボンナノチューブを、より大きい多層ナノチューブの産出で知られている支持金属触媒上で一酸化炭素及びエチレンを接触分解させることにより合成した。

ある条件下では、ナノチューブの成長は停止せず、産出は反応ガスが触媒を覆う生成物ナノチューブマット中へ拡散することのみにより制限されるように見える。本発明は、支持触媒から成長することが知られている大きい不規則寸法の高層カーボンフィブリルよりはむしろ特定寸法範囲の単層チューブが優勢的であるナノチューブの成長を促進する触媒/支持体系に関する。単層ナノチューブの産出に有効な手段を提供する支持触媒の開発及び拡散による制限を克服するための触媒形状寸法の更なる開拓に伴い、本発明は触媒支持表面に位置する金属触媒から、単層カーボンナノチューブを優勢的に総体接触産出させることを可能とするであろう。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高められた温度に維持された反応帯中に不活性表面に支持された活性ナノ尺度の粒状遷移金属触媒を提供し、該反応帯へ多層カーボンナノチューブの産出を触媒するに十分大きい直径を有する触媒粒子を不活化させる条件下でガス状炭素含有化合物を供給し、反応帯中の該ガス状炭素含有化合物を単層カーボンナノチューブの産出を触媒する小直径の活性支持触媒粒子と接触させることを含む単層カーボンナノチューブの産出方法。

【請求項2】 個々の単層カーボンナノチューブが該触媒支持表面から成長分離して行く、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ナノチューブが平行なチューブの束で該支持表面から成長分離していく、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記束中のナノチューブの30%が単層カーボンナノチューブである、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記束中のナノチューブの70%が単層カーボンナノチューブである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記束中の該ナノチューブの外径が約0.5乃至約3ナノメートルの範囲にある、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 多層ナノチューブの成長を支持する該触媒粒子の不活性化は、加熱された触媒粒子への炭素の供給を制限することにより達成される、請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記少なくとも一種の炭素含有ガスが一酸化炭素、エチレン及びそれらの組み合わせから選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記金属粒子が、第VIB族遷移金属、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)及び第VIIIB族遷移金属、例えば、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、プラチナ(Pt)及びこれらを任意に含む混合物よりなる群から選ばれる、請求項1に記載の方法。

【請求項10】 前記金属粒子が、該例示金属の少なくとも二種を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記少なくとも一種の炭素含有ガス中のより低い炭素濃度が、前記単層カーボンナノチューブの各炭素原子にその最低エネルギー配置へアニールするに十分な時間を与える、請求項1に記載の方法。

【請求項12】 前記支持体が平板状のアルミナフレークを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記固体触媒支持体が多孔性であって、その中を前記炭素含有ガスを通過させる、請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記金属粒子が、成長しつつある単層ナノチューブへの前記炭素含有ガスの接近を高めるように前記支持体上に分布された、請求項1または請求項13に記載の方法。

【請求項15】 前記金属粒子が、粒子間に何も無い空間を与えるように分布されている、請求項14に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の背景

## 1. 発明の分野

本発明は、一般的に単層カーボンナノチューブの産出方法及びその方法に使用する触媒に関する。

## 2. 関連先行技術の記述

フラーレン類は、六角形及び五角形で配置された $sp^2$ 混成炭素のみから成る閉じたかご形分子である。フラーレン類は（例えば、 $C_{60}$ ）は、蒸気化した炭素から凝縮により産出された閉じた回転楕円体のかご形として最初に同定された。

## 【0002】

フラーレンチューブ類は、蒸気化した炭素から回転楕円体のフラーレン類を製造する炭素アーク法における陽極上の炭素析出物中に産出される。Ebbesenら（Ebbesen I），“カーボンナノチューブの大規模合成(Large-Scale Synthesis Of Carbon Nanotubes)”，Nature，第358巻、第220頁(1992年7月16日)及びエベッセン（Ebbesen）ら（Ebbesen II），“カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes)”，Annual Review of Materials Science，第24巻、第235頁（1994年）。このようなチューブは、本明細書においてカーボンナノチューブとして言及される。これらの方法で製造したカーボンナノチューブの多くは、多層(multi-wall)ナノチューブ、即ち、共中心円筒に類似したカーボンナノチューブであった。七層迄を有するカーボンナノチューブが先行技術に記載されている。Ebbesen I；飯島ら，“グラファイト炭素の螺旋マイクロ細管(Helical Microtubules of Graphitic Carbon)”，Nature，第354巻、第56頁(1991年11月7日)。

## 【0003】

ナノチューブを合成する別の公知の方法は、支持体上に支持されたナノメートル寸法の金属粒子を使用する炭素含有ガスの接触分解によるものである。炭素原料分子は該粒子表面上で分解し、得られる炭素原子は次いで該粒子中へ拡散し該粒子の一面から成長するナノチューブの部分として沈殿する。この手法は典型的に不完全な多層ナノチューブを高収率で産出する。本明細書中に参考とし

てそのまま包含されるE.Snyderら、国際特許出願第W089/07163(1989)を参照。

その利点は、この手法が比較的簡単であってキログラム単位でナノチューブを産出するように設計され得ることである。

#### 【0004】

単層カーボンナノチューブは、フラーレンの産出に使用される種類の直流アーク放電装置中で、炭素と少量パーセントの第VIII族遷移金属を同時にアーク放電装置の陽極から蒸発させることにより製造された。飯島ら、“1ナノメートル直径の単殻カーボンナノチューブ”(Shingle-Shell Carbon Nanotubes of 1nm Diameter)、Nature, 第363巻、第603頁(1993年); Bethuneら、“単一原子層壁を有するカーボンナノチューブのコバルト触媒による成長(Cobalt Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single Atomic Layer Walls)”, Nature, 第63巻、第605頁(1993年); Ajayanら、“コバルト触媒による単殻カーボンナノチューブの合成中の成長形態(Growth Morphologies During Cobalt Catalyzed Single-Shell Carbon Nanotube Synthesis), Chem. Phys. Lett., 第215巻、第509頁(1993年); Zhouら、“ $YC_2$ 粒子からラジカルにより成長する単壁カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes Growing Radically From  $YC_2$  Particles)”, Appl. Phys. Lett., 第65巻、第1593頁(1994年); Seraphinら、“単壁チューブ及びナノ結晶の炭素クラスターへの封入(Single-Walled Tubes and Encapsulation of Nanocrystals Into Carbon Clusters)”, Electrochem. Soc., 第142巻、第290頁(1995年); 斉藤ら、“金属及び炭化物を閉じ込めるカーボンナノカプセル(Carbon Nanocapsules Encaging Metals and Carbides)”, J. Phys. Chem. Solids, 第54巻、第1849頁(1993年); 斉藤ら、“蒸発源近くで凝縮した小粒子の形成を経る単層カーボンナノチューブの押し出し”(Extrusion of Single-Wall Carbon Nanotubes Via Formation of Small Particles Condensed Near an Evaporation Source), Chem. Phys. Lett., 第236巻、第419頁(1995年)を参照。このような遷移金属の混合物を使用するアーク放電装置での単層カーボンナノチューブの収率を有意に高めることができることも知られている。Lambertら、“単殻カーボンナノチューブの単離へ向けた改良条件(Improving Conditions Toward Isolating Single-Shell Carbon Nanotubes)”, Chem. Phys. Lett., 第226巻

、第364頁(1994年)参照。このアーク放電方法は単層ナノチューブを産出することができ、ナノチューブの収率は低く、また該チューブは、混合物中の個々のチューブ間で構造及び大きさが有意に変動することを示す。個々のカーボンナノチューブは他の反応生成物から分離し精製することが困難である。

#### [0005]

高品質単層カーボンナノチューブはまた、イットリウム及びニッケルでドーブしたグラファイト棒のアーク蒸発によっても創出されている。本明細書に参照としてそのまま包含されるC. Journetら, Nature, 388(1997)756を参照。

#### [0006]

単層ナノチューブの改良産出法は、本明細書に参照としてそのまま包含される米国特許出願第08/687,665号、名称“単層カーボンナノチューブのロープ (Rope of Single-Walled Carbon Nanotubes)”に記載されている。この方法は、とりわけ遷移金属、好ましくはニッケル、コバルトまたはその混合でドーブしたグラファイト支持体のレーザー蒸気化を使用して凝縮した炭素の少なくとも50%の収率で単層カーボンナノチューブを産出するものである。Thessら, (1996), Science, 273:483を参照。この方法で産出された単層ナノチューブは、平行に配列し、ファンデルワールス力で結合して三角格子中に緊密に充填された10乃至1,000本の単層カーボンナノチューブの“ロープ”と名づけられるクラスターで形成される傾向がある。この方法により産出されたナノチューブは、一つの構造が優勢となる傾向はあるが構造が変動する。これらの高品質試料によりカーボンナノチューブに対して予言されていた構造依存物性が始めて実験により確認することができた。J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker (1998), Nature, 391:59; T.W.Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber (1998), Nature, 391:62を参照。

#### [0007]

レーザー蒸気化法は改良された単層ナノチューブの調製物を産出するが、生成物は未だ不均質であり、またナノチューブはこれらの物質の多くの可能な用途には余りにも格み合っていない。更に、炭素の蒸気化は高エネルギープロセスであり本来高価につく。そのため、より純度の高い均質な単層ナノチューブの改良

された産出方法の必要性が残されている。更に、単層ナノチューブが巨視的物体の表面に直接付着した形態で入手できさえすれば、用途はその物性を利用することができるであろう。しかし、そのような成分は現在まで産出されていない。

#### 【0008】

単層カーボンナノチューブから炭素繊維を産出する方法は、本明細書に参照としてそのまま包含されるPCT特許出願第PCT/US/98/04513号に記載されている。単層ナノチューブ分子は、個々のナノチューブの配列に対し実質的に垂直な方向に伸びる単層を形成すべく、実質的に平行に配列して(例えば、ファンデルワールス力により)凝集する単層ナノチューブからなる実質的に二次元の配列で産出される。この様な単層配列は、“自己集合単層”(self-assembled monolayers)(SAM)またはラングミュア-プロジェクト膜(参照、Hirsch, 第75頁乃至76頁)を用いる従来技法により形成することができる。

#### 【0009】

典型的に、自己集合単層は[金、水銀またはITO(インジウム錫酸化物)等の]金属であり得る支持体上に創出される。興味をそそる分子は、ここでは単層ナノチューブ分子であるが、 $-S-$ 、 $-S-(CH_2)_n-NH-$ 、 $-SiO_3(CH_2)_3NH-$ 等のリンカー部位を介して(通常は共有的に)該支持体へ結合する。該リンカー部位は最初に該支持体層に結合して、或いは最初に(開端部または閉端部で)単層ナノチューブ分子に結合して反応性自己集合体を提供することができる。ラングミュアプロジェクト膜は、二層の、例えば、炭化水素(例えば、ベンゼンまたはトルエン)と水との界面で形成される。膜の配列は親水部分と親油部分をそれぞれ反対の端部に有する分子またはリンカーを用いることにより達成される。

#### 【0010】

一酸化炭素の金属触媒不均化による単層カーボンナノチューブの産出が報告されている。Daiら, (1996), Chem. Phys. Lett., 260:471-475を参照。公知の方法を使用してフュームドアルミナナノ粒子に担持したニッケルとコバルトの50対50の混合物から予備触媒粒子が調製された国際特許 WO 89/07163(1989)を参照。触媒粒子から成長する単層または多層ナノチューブ構造体の直径はその該触

媒粒子自体の寸法に係る。公知の触媒粒子の調製方法を使用すると、単層ナノチューブのみを産出するための均一な最適の大きさを有するナノ粒子を提供することは不可能であり、Daiらの成長方法は、より大きな粒子が多層ナノチューブを産出するために高収率の単層ナノチューブのを提供しない。

#### 発明の概要

本発明は、単層カーボンナノチューブの成長が起こる温度及び圧力で好ましい原料ガス(例えば、一酸化炭素または任意の公知の有効な炭化水素ガス)と接触させた不活性表面に支持された支持遷移金属触媒を提供することを含む単層カーボンナノチューブの優勢的な産出方法を提供する。単層ナノチューブの高められた産出速度は、先ず適切な支持基体上に触媒物質を置き、該触媒物質が単層カーボンナノチューブを優勢に産出するように該触媒を処理することにより提供される。少なくとも初期において、該条件は、ナノチューブを形成する反応が炭素の触媒粒子中への拡散速度により制限されるというよりはむしろ触媒部位への炭素の供給により制限されることを確実にすることである。これは、制御された量の原料ガスに含まれる炭素が触媒粒子と相互作用する化学的プロセスにより達成される。その適切な条件下で原料ガス中の炭素が2ナノメートル未満の触媒粒子上で単層ナノチューブへと形成されていくが、より大きな触媒粒子を封入し触媒として不活性化するグラファイト層へと形成されていく。直径が約2ナノメートルよりも大きい触媒粒子は、多層ナノチューブをより形成しがちであって、その触媒粒子は本方法により役に立たないとされるので、残りの活性触媒粒子のみが主として単層ナノチューブの成長を支持する。好ましい態様において、本発明の方法は、望ましいナノチューブの種類成長を支持しない触媒粒子を不活性化し、単層ナノチューブの望ましい形態の成長を加速するために原料組成または密度を引き続いて変化させるための支持触媒の処理を提供する。本発明の方法は、50%を超える単層カーボンナノチューブ、より典型的には90%を超える単層カーボンナノチューブ、或いは99%さえもを超える単層カーボンナノチューブである物質を産出することが出来る。

#### [0011]

本発明はまた、原料ガスの触媒への接近がその構造によって高められるように構

築れた触媒/支持体系を提供する。好ましくは、支持体表面上に小さな触媒粒子を分散させることにより、または当業者に公知に方法により、触媒位置間に離れた距離が存在するように触媒を析出させる。

#### 【0012】

炭素含有前駆体ガスの接触分解により以前達成されていたよりも遥かに多い収率で二層カーボンナノチューブを含む場合もあるが、高品質単層カーボンナノチューブの産出が開示される。形成されたナノチューブは、触媒支持体表面に固定された触媒粒子に結合し、そこから成長して離れていく。成長時間が短いと、該チューブはミクロン長の断片にすぎないが、成長時間を長くすると、本発明における単層カーボンナノチューブが連続して任意の長さへ成長することができ、本発明は、多層ナノチューブが産出されないようにより大きな粒子を不活性化しながら単層カーボンナノチューブを産出する最小の支持触媒粒子のみからナノチューブを核化し成長させる手段を示す。これは、より大きな直径の多層ナノチューブのみを産出すると以前考えられていた触媒系から独占的にカーボンナノチューブを成長させることを可能とするものである。

#### 【0013】

本発明の一つの態様に従って、単層カーボンナノチューブ産出する方法が開示される。本方法は、(1) 反応帯中に支持されたナノ尺度の粒状遷移金属触媒を提供する工程、(2) 少なくとも初期において、多層カーボンナノチューブの産出を触媒するに十分大きい直径を有する触媒粒子を不活性化する条件下で、ガス状炭素含有化合物を該反応帯へ供給する工程、及び(3) 該条件下で活性を維持している主として単層カーボンナノチューブの産出を触媒するに十分小さい直径を有する触媒粒子を該ガス状炭素含有化合物と接触させる工程を含む。このガス状炭素含有化合物は炭化水素である。この場合、該ガス状炭化水素は、より小さな直径の触媒粒子から単層ナノチューブを成長させながら、より大きな直径の触媒粒子を不活性化させるに十分遅い速度で反応帯へ供給することができる。このような条件下では、より大きな直径の触媒粒子が、そこから任意の多層カーボンナノチューブが成長しないうちにグラファイト層による封入により不活性化されるものと信じられる。ガス状炭素含有化合物は一酸化炭素であってもよい。

## 【0014】

この場合、一酸化炭素を、より大きな直径の触媒粒子を不活性化するが単層カーボンナノチューブを高収率で産出する温度及び圧力下で支持触媒と接触させるが単層カーボンナノチューブを高収率で産出する。いずれの場合においても、反応帯の条件は、より大きな直径の触媒粒子の不活性化後、単層カーボンナノチューブの産出を助ける条件へ変えることが出来る。

## 【0015】

触媒は実質的に平板状の支持体上に支持されたナノ尺度の遷移金属原子クラスターを含む。該遷移金属原子クラスターは、個々の単層カーボンナノチューブまたは一般的に揃えられた単層カーボンナノチューブの束或いはロープが支持触媒粒子から成長するように互いに直近して平板状の表面上に実質的に均一に析出させることができる。該反応帯中の温度を変えることにより単層カーボンナノチューブの収率を選択的に変えることが出来る。

態様の詳細な説明

炭素は、正にその本質により、高温蒸気から自己集合して完全な回轉筒円体の閉鎖かご体（その $C_{60}$ が原型となるが）を形成する傾向を有するのみならず（遷移金属の助けにより）集合して完全な単層円筒チューブとなる傾向を有する。これらのチューブは、炭素の一元単結晶として考えられるものであるが、真のフラーレン分子である。

## 【0016】

単層カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブよりはるかに欠陥のないものであるらしい。単層カーボンチューブにおける欠陥は、多層のカーボンナノチューブが隣接チューブ壁の不飽和炭素原子価間の橋渡しを介して容易に形成された欠陥に備える隣接層を有するために、多層カーボンナノチューブに於ける欠陥よりもより少ないものであるらしい。単層カーボンナノチューブは欠陥が殆どないため、より強力で、より導電性であり、従って類似の直径の多層カーボンナノチューブより一層有用である。

## 【0017】

カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブに関しては約0.6 ナノメ

ートルから3ナノメートル,5ナノメートル,10ナノメートル,30ナノメートル,60ナノメートル迄の、また単層または多層カーボンナノチューブに関しては100ナノメートル迄の範囲の直径を有する。該カーボンナノチューブは、長さが5ナノメートルから1ミリメートル,1センチメートル,3センチメートル,5センチメートル或いはそれ以上の範囲にありうる。本明細書に記載された方法により高品質の単層カーボンナノチューブが産出でき、ある場合には二層カーボンナノチューブを、支持触媒からの成長で以前達成されていたよりも遥かに多い収率で産出できる。本発明により調製された生成物中の単層カーボンナノチューブの収率は異常に高い。本発明によれば、90%を超える単層カーボンナノチューブの収率も可能である。これは、単層カーボンナノチューブを産出する最小の支持触媒粒子からナノチューブを核化し成長させ、多層カーボンナノチューブが殆ど産出されないようにより大きい粒子を不活性化することにより達成される。

#### 触媒支持体

本発明は、単層カーボンナノチューブを産出するための有効な手段を提供する支持触媒系の開発を扱うものである。単層カーボンナノチューブは、より大きな多層ナノチューブを産出することが知られている支持金属触媒上での一酸化炭素及びエチレンの接触分解により合成されている。ある条件においてはナノチューブの成長の停止はなく、産出は触媒を覆う生成物のナノチューブマット中へ反応ガスが拡散することによってのみ制限されるように見える。触媒形状寸法(geometry)を選択してこの拡散による制限を克服することができる。

#### [0018]

制限されたガス相の拡散によりこの否定的な効果を克服するために選択される触媒形状寸法は、支持構造体上での特定の分離した領域に触媒物質を分布或いは析出させることを含む。このような触媒形状寸法は、特定の分離した位置でナノチューブの成長を可能とし、原料が該触媒に良く接近できるようにするものである。原料が該触媒粒子に達する前に支持基体に浸透するように、基体自体を構成することにより、原料の該基体への接近を一層高める。このような支持触媒は、単層ナノチューブの多量接触産出を促進する。本発明の触媒/基体系は、支持触媒から成長することが知られている大きい不規則な寸法の多層カーボン

イプリルよりはむしろ、特定の寸法範囲の単層チューブが支配的であるナノチューブの成長を更に促進する。拡散による制限を克服する触媒形状寸法により、支持金属触媒による単層カーボンナノチューブの多量接触産出が可能となる。

#### 【0019】

本発明のナノ尺度の粒状遷移金属触媒は、化学的に相溶性のある耐火物のナノ尺度の支持体粒子上に設けられる。該支持体物質は反応条件下では固体で止まらなければならない、該触媒を被毒させてはならず、また形成後の生成物から容易に分離されなければならない。アルミナ、炭素、石英、珪酸塩類及びムライト等の珪酸アルミニウム類は全て支持体として好ましい物質である。該支持体は、球、不規則な形状の粒子、フレーク等の形状をとり得る。例えば、フレークのような実質的に平板状の表面を提供する支持体が好ましい。本支持体は、大きさが10 ナノメートルからセンチメートルの範囲にありうる。

#### 遷移金属触媒

種々の遷移金属含有クラスターが、反応パラメーターとの適切な組み合わせで使用されるとき、触媒として適している。遷移金属触媒は、下記の炭素含有原料を成長端でその好ましい六角形構造体へ再配置することができる高度に移動性の炭素ラジカルへ変換させる任意の遷移金属でありうる。好ましい物質は、遷移金属、特に第VIB族のクロム(Cr)、モリブデン(Mo)及びタンゲステン(W)または例えば、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、プラチナ(Pt)またはそれらの混合物のごとき第VIIIB族の遷移金属を含む。ランタノイド及びアクチノイドからの金属もまた使用し得る。鉄、コバルト及びそれらの混合物で、例えばニッケルとコバルトの50対50(重量)の混合物或いは鉄とニッケルの混合物が好ましい。任意のこれらの遷移金属を単独に、或いは列記した他の任意の遷移金属とを組み合わせて単層カーボンナノチューブの成長用触媒として役立つクラスターで使うことが出来る。特に好ましい触媒は、列記した金属の二以上の混合物である。

#### 【0020】

遷移金属クラスターは、約0.5 ナノメートルから30 ナノメートルまでに亘る

大きさを有することができる。0.5乃至3 ナノメートルの範囲のクラスターは、それより大きいクラスターが約3 ナノメートルを超える外径を有する多層ナノチューブを産出する傾向があるのに対して、単層ナノチューブを産出するであろう。好ましい態様では、該より大きいクラスターは本発明の方法により不活性化され、その結果この好ましい触媒を使用するナノチューブの接触産出は支配的には単層ナノチューブとなるであろう。遷移金属クラスターは、支持体から成長する単層ナノチューブが一般的には揃えられた単層カーボンナノチューブの束またわローブを形成するように互いに直近して実質的に均一に支持体表面上に分散されている。代わりに、遷移金属クラスターは、該支持体から成長する単層ナノチューブが互いに分離しているようにクラスター間に空隙を存在させて支持体上に分散させることができる。

#### 【0021】

触媒は、公知の方法を用いて調製することができ、(i)前以って十分に活性な形態に調製することができるし、(ii)前駆体の形で調製し、引き続き活性化工程(例えば、適切な雰囲気での処理)で調製することができるし、或いは(iii)反応中のその場で形成することができる。

#### 【0022】

触媒前駆体は、酸化物類、他の塩類またはリガンド安定化金属等の成長条件下で活性形態に転換するものでもよい。一例として、遷移金属の(第一級、第二級または第三級)アルキルアミン類との錯体を用いることができる。以下に記載するごとく、現場形成が好ましい。

#### 【0023】

一つの好ましい触媒調製方法は、C. E. Snyderらによる米国特許第5,707,916号(1998年)に記載されており、本明細書中に参照としてそのまま含まれる。この方法によると、ヒュームダルミナ(Degussa)をメタノールと攪拌し、得られたスラリーに金属塩[硝酸第二鉄及び/またはビス(アセチルアセトネート)ジオキソモリブデン(VI)]のメタノール溶液を添加する。合体させたスラリーを数時間攪拌し回転蒸発器で乾燥し、真空中180°Cで12乃至15時間バークし、そして微粉末に粉碎する。

### 炭素源

好ましい炭素含有化合物は、一酸化炭素、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンまたはそれらの混合物等の芳香族炭化水素類、例えば、メタン、エタン、プロパン、エチレン、プロピレン、アセチレンまたはそれらの混合物等の非芳香族炭化水素類、および例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メタノール、エタノールまたはそれらの混合物等の酸素含有炭化水素類を含む。好ましい態様において、該炭素含有化合物は一酸化炭素(CO)またはエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)である。

### 単層ナノチューブに有利に働く条件

結果として単層ナノチューブの優先的な形成となる本発明の反応工程は、初期のより大きな直径の触媒を不活性化する条件下で、支持金属触媒を適切に供給されるガス状の炭素含有化合物と接触させることを含む。典型的には、このような条件によれば、接触プロセスの速度は、炭素原子が互いに結合する正確な位置へ触媒を通して炭素を拡散させる速度により制限を強いられるプロセスというよりはむしろ、触媒クラスター自身への炭素の供給による制限を強いられるであろう。これは、該触媒への炭素の供給を下げ触媒中の炭素濃度を減少させることにより達成することが出来る。該より低い炭素濃度は炭素構造をより緩慢に形成させ、各炭素原子により多くの時間を与えてその最低エネルギー配置へとアニールするであろう。少なくとも直径が3ナノメートルの触媒上での該最低エネルギーで結合した炭素構造体は、該触媒粒子をグラファイト様のシートでの封入物であるが、より小さな直径の触媒粒子に対しては、該最低エネルギー構造体は該粒子を成長させる単層ナノチューブである。

### 【0024】

該触媒へのより少ない炭素の供給は、ガス状炭素源により種々の方法で達成できる。ナノチューブを産出するための一酸化炭素の反応において、一酸化炭素の分解は、二つの強力なCO三重結合の破壊を含む二分子不均化であり、このような反応は非常に高い温度と約1気圧の反応圧力よりはるかに高い圧力における以外は非常にゆっくりと進行することが期待されるので、遅い炭素供給速度となる

。エチレンの接触分解は約1気圧で迅速に進行するが、この反応はエチレンの分圧を0.5Torrへ限定することにより遅らせることができる。

#### 【0025】

該触媒粒子へ供給される炭素量を減少させることは、反応器中のガス圧を下げることで、典型的には反応器への供給速度を減少させることにより達成され得る。代わりに、ガス流へ添加される原料の量を減少させて、反応器中の原料ガスの分圧を減少させることが出来る。一般的には、反応帯中の圧力は、少なくとも初期においては該より小さな直径の触媒粒子からの単層ナノチューブの成長を助けながら、該より大きな直径の触媒粒子を不活性化するように選択すべきである。上記の如く、触媒粒子への炭素供給が速度制限的であるところの分圧は、反応機構に依存する。例えば、この条件を満たす一酸化炭素に対する分圧は、エチレンに対する分圧よりはるかに高くなる。初期一酸化炭素圧力は、約0.1 Torr乃至10気圧であり得る。好ましくは、反応帯中の初期圧力は1.2気圧である。

#### 【0026】

触媒粒子中への炭素の拡散から触媒粒子への炭素の供給へと変更する速度制限工程が成功したものであったという証拠は、本発明の触媒系の三つの側面に見出される。第一に、生成物の質量増加速度は、炭化水素原料の分圧と直線的に変化する。第二に、停止を無視すると、該速度は、700(C乃至850(Cの反応温度の影響を受けない。もし反応が該金属中への炭素の拡散により限定されるならば、アレニウス温度依存性及び鉄中への炭素拡散活性化エネルギーを仮定すると、該速度は700(C乃至850(Cで二倍となるであろう。現行の実験は、個々のナノチューブの微視的成長速度に対して、総体成長速度のみを測定するものであることは認る。しかし、同一数のナノチューブが単位触媒質量当たりで核形成すると仮定すれば、この二つの速度は比例する。最後に、触媒上での炭素の総体成長速度は触媒上を流れるエチレン中の5%の炭素質量に等しい。これは、供給制限反応で期待されるであろう100%ではないが、層流を仮定する単純なモデルは、エチレン分子の5%のみが該触媒床に突き当たることを示唆している。当業者には明らかであるが、炭素原料の利用を増加させるために、炭素原料は接触反応器中へ

再循環することができる。任意の原料に対するこれらの特徴のいずれか一つを、或いは三つの全てを観察すると、当業者であれば該反応が触媒粒子中への炭素の拡散ではなく該触媒への炭素供給により制限されるように反応条件を調節することができるであろう。

#### 【0027】

反応器中の初期温度は、約700°C乃至約1,200°Cにすることができる。好ましくは、反応帯中の温度は初期には約850°Cである。

より大きな触媒粒子の選択的不活性化後、実質的に単層ナノチューブを形成する工程は、同一条件下で単層カーボンナノチューブの成長を連続するか、或いはその選択的触媒により単層カーボンナノチューブの産出を増加させる反応条件へ変更することができる。第一の工程で、少なくとも初期において多層カーボンナノチューブの産出を触媒するに十分大きい直径を有する触媒粒子を不活性化する条件下で、前駆体を反応帯へ供給することができる。これらの条件は、触媒粒子を1.2気圧で一酸化炭素ガスへ暴露することを含む。さらに、そのより大きい直径の触媒粒子、例えば、3ナノメートルより大きい粒子を不活性化させるに十分低い流速で前駆体を反応帯へ供給することが出来る。該前駆体に対する典型的な低い流速は、1インチ直径の管状炉において流量約500乃至約200 sccmとすることができる。好ましい一酸化炭素の流速は1インチ直径の管状炉において流量約1,200sccmである。

#### 【0028】

該より大きい直径の触媒粒子が一旦不活性化されると、反応帯の条件を単層カーボンナノチューブの生産を増加させる条件へ変更することができる。これは、温度及び/または一酸化炭素の圧力を増加させること、或いは別の上記の炭素含有試薬ガスへ変更することを含む。

#### 【0029】

代わりの態様において、該より大きい直径の触媒粒子の不活性化後、単層ナノチューブを該より小さい直径の触媒粒子から成長させるのを助ける反応条件へ変更する必要のないように、反応帯中の条件を選択することが出来る。初期に選択した条件もまた、単層ナノチューブがこれらの条件下で活性を維持させることが

できる。例えば、反応帯中の一酸化炭素の圧力を約500 Torr乃至約2,000 Torrにすることができる。温度は約600°C乃至約900°Cとすることができる。該前駆体の流速は1インチ直径の管状炉において流量約500乃至約200 sccmとすることができる。

### 【0030】

単層カーボンナノチューブの収率は反応帯の温度を変えることにより選択的に変えることができる。単層カーボンナノチューブの総体収率は温度依存性で、収率は温度を上げると増加する。選択率もまた温度に影響され、生成物の混合物は700°Cでの30%の二層ナノチューブから850°Cでの70%の二層ナノチューブへと変化する。

### 【0031】

図1及び図4に示されるように、850°Cにおけるモリブデン触媒粒子上での一酸化炭素の不均化及び700°Cにおけるエチレンの鉄/モリブデン粒子との反応のいづれもが成長反応を停止することなく連続的に成長する単層カーボンナノチューブを創り出すように見える。これらの結果は、原則的には任意に長い長さを有する単層カーボンナノチューブの連続的創出を最初に示すものとなる。しかし実際には、成長したナノチューブの質量は線形よりは小さい時間依存性を示し、その結果時間が増すに連れて成長はますます遅くなる[図2におけるフィット(fit)の一組のデータは時間に対する収率のほぼ平方根の依存性を与えている]。この遅い成長は、触媒粒子をとりまく厚さを増しつつあるナノチューブのマット中への炭素原料分子の拡散時間が増加していくことによるものである。

### 【0032】

特定の機構にとらわれる意図はないが、本発明の基礎は、構造体寸法の関数として炭素原子当たりのエネルギーを計算することにより触媒粒子から成長することができるであろう構造体のエネルギー論を考慮することであると本発明者らは信じている。単層カーボンナノチューブに対しては、側壁の炭素数が遥かに大きい数であるためキャップを無視した。核形成または成長機構ではなく最終生成物のエネルギーのみを考慮したのでナノチューブと金属との界面及びナノチューブ末端の炭素原子のエネルギーは無視した。触媒粒子を完全にとりまくグラ

フエンカプセルも考慮した。全ての触媒粒子直径に対して、グラフエン円筒は該カプセルの複雑な曲率に比べて簡単な曲率のみを有するので該円筒は該カプセルよりもエネルギーがより低いと期待される。しかし、グラフエンカプセルと金属粒子との間の吸引性相互作用は、該カプセルの原子当たりのエネルギーを低下させるであろう。ナノチューブに対しては、湾曲したグラフエンシート用の、また該カプセルの大きなフラーレンのエネルギー用の簡単な式を使用した。該グラフエン/金属間の相互作用に対する概算を該グラファイト/フェライト間の界面のエネルギーの実験測定から採用した。結果は図6に表されているが、ナノチューブのエネルギーは、単層カーボンナノチューブの直径に類似した直径範囲にあるカプセルのエネルギーよりも低いことを示している。これらの計算は、より大きな粒子が封入される間により小さな粒子がナノチューブを産出するように供給限定成長がより多くの時間をかけて最低のエネルギー構造体へアニールするという仮説の支持を補強している。このモデルは、もし相対的なグラフエンとグラフエンとの、また及グラフエンと金属との相互作用強度が公知であるならば、二層カーボンナノチューブ及び多層ナノチューブの存在、不存在へのいっそうの洞察を与えることができるであろう。

### 【0033】

反応時間の短い実験に対しては、単層カーボンナノチューブは一端で開放し他端で閉鎖している粒子で成長していることが観察されている。これは、半球形のグラフエンキャップが触媒粒子上で形成し上昇して離れ閉鎖したナノチューブを核形成するヤムルカ (yamulke) 機構によってこれらのナノチューブの核形成を促すということを支持している。

### 生成物

本発明方法で産出された単層カーボンナノチューブは、該方法が過剰の炭化水素原料を用いて実施されない限り実質的に非晶質または熱分解の炭素を含有しない(すなわち、このような炭素はいずれも該ナノチューブの透過電子顕微鏡により観察されない)。単層カーボンナノチューブを含む混合物を調製する典型的な方法による生成物は、絡まったフェルトであり、これは非晶質の炭素、グラファイト、金属化合物(例えば、酸化物)、球状のフラーレン類、触媒粒子、(しば

しは炭素またはフラーレンで被覆されている)及びおそらく多層カーボンナノチューブの析出物を含み得る。単層カーボンナノチューブは本質的に平行的なナノチューブの“ローブ”または束に凝集する。

#### 【0034】

本発明の接触方法を使用して調製したナノチューブは、先行技術の方法により調製したナノチューブに比べて熱分解の、或いは非晶質の炭素で汚染される傾向は少ない。更に、狭い寸法分布を有する触媒を使用することにより、産出されたナノチューブは結果的に狭い寸法分布を有する。これは、ナノチューブ調製物を清浄するための産出後活動の必要を最少にするであろう。ナノチューブ生成物が除去を必要とする熱分解炭素を含む程度によって、当業者は該生成物を清浄する種々の操作を行うことが出来る。本発明により調製されたナノチューブを精製する好ましい方法は国際特許公報W098/39250に記載されている方法を含む。

#### 【0035】

本発明によれば、単層カーボンナノチューブは、ある条件下では二層カーボンナノチューブの一部とともに、約0.5乃至約3 ナノメートルの範囲の直径で産出される。典型的には、5乃至20 ナノメートルの直径の多層ナノチューブは支持触媒粒子によっては産出されない。これらの効果の原因である主な差異は、多層ナノチューブの成長が触媒粒子への炭素の拡散により限定されると考えられるのに対して、成長反応速度が触媒粒子への炭素の供給により制限されることにある。

#### 【0036】

本発明の単層ナノチューブは、1ミクロンを超える長さを持ち得る。その長さは適切な温度及び圧力で触媒が原料ガスへ暴露される時間の量を長くしたり短くすることにより制御できる。一態様において、適切な条件下では単層ナノチューブは任意の長さへ連続して成長できる。

#### 【0037】

本発明において形成された単層ナノチューブは、それらが互いに直近した触媒粒子から成長するので組織化された束或いは“ローブ”へと形成していくのが観察される。この挙動の例が図4に示されている。このような単層カーボンナノ

チューブのロープは、それに続く加工及び/または利用のために支持触媒がら除去することができ、或いはそれらがまだ触媒粒子へ付着している間に“そのまま”使用することができる。広く分散した触媒粒子を有する支持触媒を使用する本発明により調製した単層カーボンナノチューブは、個々のナノチューブが凝集する前に回収することができる。これらのナノチューブは、特定の用途のために二次元的に不規則配列したマットまたはフェルトの形状で、或いは個々に収集することができる。

#### 生成物ナノチューブの使用

カーボンナノチューブ、特に本発明の単層カーボンナノチューブは、該カーボンナノチューブの導電性及び小さな寸法のために集積回路のようなマイクロデバイス或いはコンピューターに使用される半導体チップの電気コネクタの製造に有用である。本発明は表面と直接接触し該表面から延びるカーボンチューブを確立する手段を提供する。これは、該チューブがより大きな物体(該触媒支持体)の表面と接触する触媒粒子から成長するので本発明において当然起こることである。本発明が提供する、付着した一つ以上のナノチューブを有する支持体表面を含み、その表面から延びる構造体を創出する単純な手段が、走査型トンネル顕微鏡法 (STM) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) のプローブとしての、また電子応用のための電子の電界エミッタとしてのナノチューブの公知の応用において特に有用である。該カーボンチューブは光周波数でのアンテナとして、また走査型トンネル顕微鏡法 (STM) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) に使用されている走査型プローブ顕微鏡法のプローブとして有用である。該カーボンナノチューブはまた、水素添加、改質及び分解触媒のごとき工業及び化学プロセスで使用される触媒の支持体としても有用である。該ナノチューブ単独で、または多数で、電力伝送ケーブル、太陽電池、電池において、モレキュラーエレクトロニクスとして、プロープ及びマニプレーターとして、また複合物として使用することができる。

#### 実施例

本発明のより完全な理解を容易にするために実施例を以下に提供する。しかし、本発明の範囲は例示の目的のためにのみ存在する本実施例に記載された特定の態様に限定されない。

## 1. 調製

より大きな(10-20ナノメートル) アルミナ粒子に支持されたナノメートル寸法の金属粒子上を高められた温度で炭素含有ガス(一酸化炭素またはエチレン)を通過させることにより単層カーボンナノチューブを成長させることができる。

### 【0038】

二つの異なる金属触媒、すなわち、一方は純粋なモリブデンを含むもで、他方は鉄とモリブデンを含むものを使用することができる。鉄のモリブデンに対する比を9:1であり得る。双方の触媒は当該技術分野で公知の方法を使用して調製した。

### 【0039】

各成長実験は、注意深く秤量した量(典型的には20 mg)の該触媒粉末を含む石英ボートを1インチ石英管の炉の中央に置いた。本系をアルゴンでバージし、次いで反応体ガスを流しながら高められた温度へ制御された時間加熱した。得られた触媒物質は、今や単層カーボンナノチューブが主として占める反応物も含有し、該ボートから取り出し再び秤量した。収率は元の触媒質量で割った質量増加と定義する。透過電子顕微鏡像用試料は、この物質をメタノール中に超音波分散させ、得られた懸濁液を透過電子顕微鏡グリッド上に滴下乾燥して調製した。

## 2. 単層カーボンナノチューブの製造

アルミナ支持モリブデン粒子上での一酸化炭素の不均化による単層カーボンナノチューブの産出を大きく改良する。触媒は質量でアルミナ対モリブデンが34:1である。本反応は850°Cで一酸化炭素の流量1,200sccm下900Torrで行う。得られた物質は直径(0.8乃至9ナノメートル)が単分散そのものの単層カーボンナノチューブからなり、図1に示される。寸法が10乃至20ナノメートルのフュームドアルミナ支持体の粒子もまたこの透過電子顕微鏡像及びそれに続く透過電子顕微鏡像中に見える。図2は、ナノチューブの収率を時間の関数としてプロットしている。その収率は非常に長い時間に対してさえも増加し続ける。

### 【0040】

一酸化炭素もまた第二の触媒でナノチューブを用いて形成する。該第二の触

媒は質量比で90対9対1のアルミナ/鉄/モリブデンで調製する。反応を上記アルミナ/モリブデン触媒に対して行つたと全く同じようにして行くと、単層カーボンナノチューブといくらかの二層カーボンナノチューブからなる0.5乃至3ナノメートルのより広い直径分布のナノチューブを産出する。代表的な透過電子顕微鏡像を図3に示す。この触媒では、収率は初期には時間とともに増加するが暴露1時間後には約40%へと限定される。遥かに長い暴露(20時間まで)対しても追加の質量増加は観察されない。

#### 【0041】

エチレンからの単層カーボンナノチューブをこの技法を用いて成長させた。アルミナ対鉄対モリブデンが90対9対1の触媒を、800(Cで30分周流量1,000 sccmのアルゴン及び流量0.33sccmの水素に暴露することにより該触媒を先ず還元する。成長反応は、次いで流量0.66 sccmのエチレンを該ガス流へ添加することにより該反応温度で進行する。得られた生成物は、図4及び図5に示す如く単層カーボンナノチューブ及び二層カーボンナノチューブを含むナノチューブ束である。二層に対する単層ナノチューブの相対的な数を数えるために、100本のナノチューブ断面をいくつかの反応時間で観察した。二層カーボンナノチューブの数は700(Cでの30%から850(Cでの70%へと増加する。束中の個々のチューブの外径は0.5乃至3ナノメートルの範囲にある。(直径が1ナノメートル未満の)最小ナノチューブが決して二層ではないということ以外は、外径と層数との間には何も相関関係はないように見える。

#### 【0042】

ナノチューブの質量収率は、700(C乃至850(Cの反応温度に対しては同様の割合で増加するが停止は温度依存性である。850(Cの反応に対しては、収率は7%に達するまで増加し、その時点で成長は停止する。反応温度を下げるに従って収率は成長が停止するまでより高いレベルに達する。700(Cで成長は停止しないが、図2に示すようにその速度は減少する。

#### 【0043】

本発明は、エチレン及び一酸化炭素の接触分解によりナノチューブを支持触媒系において小粒子がらのみ成長させ、単層カーボンナノチューブの成長へ導き、

また大きな粒子を封入することにより多層ナノチューブの成長を不活性化することへ導く能力を示している。ある条件では、ナノチューブを任意の長さへ成長させることが出来るがナノチューブは触媒粒子への反応体の拡散により制限されるようになる。この問題は、ナノチューブがその成長本端をガス状の原料へ暴露させながら大きな束状に配列して成長するように、ヒュームドアルミナ粒子に対して平板状のアルミナフレックを使用することによりこの触媒からの多層カーボンナノチューブの産出について解決された。現行の技法に対する同様の改変により単層カーボンナノチューブの多量産出が可能である。

#### 【0044】

本発明は好ましい態様と関連して記載されているが、上記好ましい態様の他の種々の変更改変が本発明の範囲から逸脱しないので為され得ることは当業者にとって理解されるであろう。他の態様は本明細書を考慮することにより、或いはそれに記載された発明を実施することにより当業者には明らかであろう。本明細書は好例としてのみ考慮され、本発明の真の範囲および精神は前記特許請求の範囲に示されていることが意図されている。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、アルミナ支持モリブデン粒子系上で流量 1,200 sccmの一酸化炭素を850°Cで反応させることにより成長させた個々の単層カーボンナノチューブの画像である。

##### 【図2】

図2は、モリブデン粒子上の一酸化炭素及び鉄/モリブデン粒子上のエチレンに対する時間の関数としてのナノチューブ収率のグラフである。フィット(fit)はそれぞれ $0.5$ 及び $0.4$ の温度依存性を与えている。

##### 【図3】

図3は、アルミナ/鉄/モリブデン触媒上で流量 1,200 sccmの一酸化炭素により850°Cで成長させた単層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡(TEM)像である。

##### 【図4】

図4は、流量 1,000 sccmのアルゴン、流量0.66 sccmのエチレン及び流量 0.3 3 sccm の水素中800℃で成長させたナノチューブロープの走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【図5】

図5は、直径0.5 ナノメートル乃至3 ナノメートルでそれぞれ単層または二層のナノチューブからなるロープを示す同一物質の透過電子顕微鏡 (TEM) 像である。

【図6】

図6は、無限グラフェンシートに対するカプセル及び単層ナノチューブのエネルギーのグラフである。

【図1】

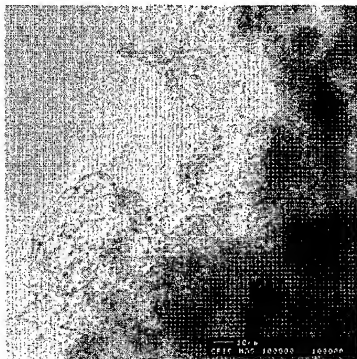
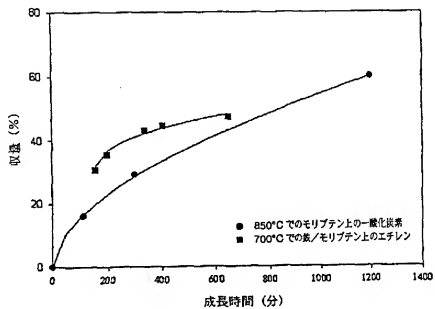


FIG. 1

【図2】



【図3】

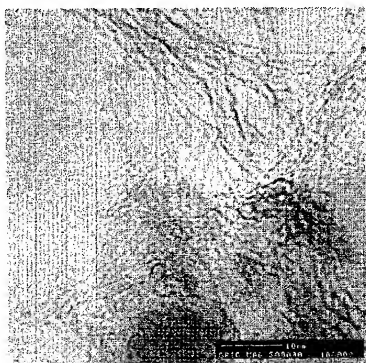


FIG. 3

【図4】

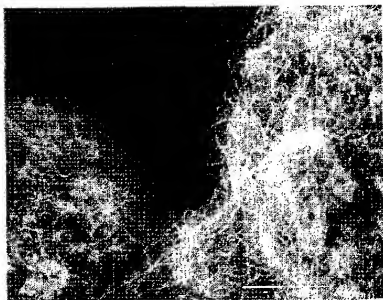


FIG. 4

【図5】

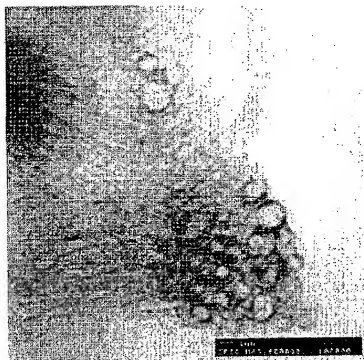
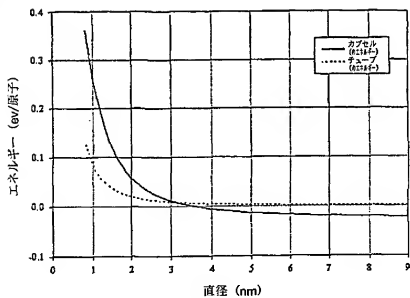


FIG. 5

【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成13年8月17日(2001. 8. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

本発明は、米国許可第961240号として米国政府から支持され、許可No. DMR-9522251としてアメリカ航空宇宙局(NASA)ジェット推進研究所及び全国科学基金から認定されてなされた。米国政府は、本発明に関して一定の権利を有しているかもしれない。

#### 発明の背景

##### 1. 発明の分野

本発明は、一般的に単層カーボンナノチューブの産出方法及びその方法に使用する触媒に関する。

##### 2. 関連先行技術の記述

フラーレン類は、六角形及び五角形で配置された $sp^2$ 混成炭素のみから成る閉じたかご形分子である。フラーレン類は(例えば、 $C_{60}$ )は、蒸気化した炭素から凝縮により産出された閉じた回転楕円体のかご形として最初に同定された。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

No. Annual Application No.  
PCT/US 99/21367A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (checked search reports followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched after that minimum documentation to the extent that such documents are included in this field assigned

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.
P, X	HAFNER J H ET AL: "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 30 OCT. 1998, ELSEVIER, NETHERLANDS, vol. 296, no. 1-2, pages 195-202, XP00069764 ISSN: 0009-2614 the whole document -- -- -- -- -- -- -- -- -- --	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of this G.☒ Related family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the generic state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may have double or priority character or which is cited to establish the priority of the invention or other special reason (as specified)

"O" document serving to inform the disclosure, the establishment of the state of the art

"P" document published prior to the international filing date and later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search

25 January 2000

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the invention but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"O" document of particular importance; the claimed invention cannot be understood in view or cannot be distinguished from the prior art without reference to the document in question

"P" document of particular importance; the claimed invention can only be understood in view of the document in question; the document is cited with view of the prior art or other such documents, such contribution being decisive for the person skilled in the art

"X" document member of the same patent family

Date of mailing of the international search report

04/02/2000

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.O. Box 1  
6000 Luxembourg  
Tel: (+352) 4600-1  
Fax: (+352) 4600-3019Authorized officer  
Rigoudard, B

Form PCT/IS 99-1 (second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.  
PCT/US 99/21367

C/Continuation DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Global or document, not possible/names appropriate, or the relevant passages	Relevant to exam. no.
P, A	COLOMER J. F. ET AL.: "Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons" CHEMICAL COMMUNICATIONS, no. 14, 21 July 1999 (1999-07-21), pages 1263-1346, XP002127246 ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY., GB ISSN: 1359-7345 the whole document	1-6, 8-10, 14, 15
A	HORNIAK & L ET AL.: "Template synthesis of carbon nanotubes" FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOSTRUCTURED MATERIALS (NANO'98), STOCKHOLM, SWEDEN, 14-19 JUNE 1998, vol. 12, no. 1-4, pages 83-88, XP004176945 Nanostructured Materials, 1999, Elsevier, USA ISSN: 0965-9773 the whole document	1-5, 9, 13-15
A	HONGJIE DAI ET AL.: "SINGLE-WALL NANOTUBES PRODUCED BY METAL-CATALYZED DISPROPORTIONATION OF CARBON MONOXIDE" CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NL, AMSTERDAM, vol. 260, no. 3/04, page 471-475 XP000610009 the whole document	1, 2, 6, 8-10, 14
A	FONSECA A ET AL.: "Synthesis of single- and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts" APPLIED PHYSICS A (MATERIALS SCIENCE PROCESSING), JULY 1998, SPRINGER-VERLAG, GERMANY, vol. 67, no. 1, pages 11-22, XP000869541 ISSN: 0947-8396 the whole document	1, 2, 8, 9, 13-15
A	MASAKO YUDASAKA ET AL.: "SPECIFIC CONDITIONS FOR NI CATALYZED CARBON NANOTUBE GROWTH BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, US, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK, vol. 67, no. 17, page 2477-2479 XP000544337 ISSN: 0003-6951 the whole document	1, 2, 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. appl. no.  
PCT/US 99/21367

C. Contributions CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation or document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Number of copies
A	HERNADI K ET AL: "Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support" ZEOLITES, US, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, vol. 17, no. 5-6, page 416-423 XP004072294 ISSN: 0144-2449	1
A	HERNADI K ET AL: "Fe-catalyzed carbon nanotube formation" CARBON, GB, PERGAMON PRESS, OXFORD, vol. 34, no. 10, page 1249-1257 XP004068885 ISSN: 0008-6223	1
A	WO 97 09272 A (WILLIAM HARSH RICE UNIVERSITY) 13 March 1997 (1997-03-13)	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor: Inventor Application No.

PCT/US 99/21357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
WO 9709272 A	13-03-1997	AU 7013996 A	27-03-1997
		CA 2231367 A	13-03-1997
		EP 0854839 A	29-07-1998

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 コルバート, ダニエル・ティ  
アメリカ合衆国テキサス州77081, ヒュー  
ストン, ミルフォード・ストリート 1911

(72)発明者 スミス, ケン  
アメリカ合衆国テキサス州77379, スプリ  
ング, フェアウェイ・オークス 17431

Fターム(参考) 4G046 CA01 CC08  
4G069 AA03 BA01A BA01B BB02A  
BB02B BC24A BC58A BC59A  
BC59B BC60A BC66A BC66B  
BC67A BC68A BC69A CB81  
DA06 EB19

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成18年11月2日(2006.11.2)

【公表番号】特表2002-526361(P2002-526361A)

【公表日】平成14年8月20日(2002.8.20)

【出願番号】特願2000-574021(P2000-574021)

【国際特許分類】

C 0 1 B 31/02 (2006.01)

B 0 1 J 23/28 (2006.01)

B 0 1 J 23/88 (2006.01)

【F I】

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

B 0 1 J 23/28 M

B 0 1 J 23/88 M

【手続補正書】

【提出日】平成18年9月11日(2006.9.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

単層及び二層カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブのロープ。

【請求項2】

該カーボンナノチューブは0.5nm～3nmの範囲の直径を有する、請求項1に記載のロープ。

【請求項3】

カーボンナノチューブのロープにおいて、該カーボンナノチューブの少なくとも30%が二層カーボンナノチューブである、カーボンナノチューブのロープ。

【請求項4】

該カーボンナノチューブは0.5nm～3nmの範囲の直径を有する、請求項3に記載のロープ。

【請求項5】

600℃及び900℃の間の温度に維持された反応帯中の金属触媒粒子を炭素含有化合物と接触させてカーボンナノチューブを製造することを含むカーボンナノチューブの製造方法において、該カーボンナノチューブは支配的には2層以下を有し、該カーボンナノチューブの少なくとも30%が二層カーボンナノチューブである、方法。

【請求項6】

該金属触媒粒子が、第VIB族遷移金属、第VIII族遷移金属、ランタノイド金属、アクチノイド金属、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

該金属触媒粒子が、第VIB族遷移金属及び第VIII族遷移金属を含む、請求項5に記載の方法。

【請求項8】

該金属触媒粒子が該反応帯中に支持体と共に導入される、請求項5に記載の方法。

【請求項9】

該支持体が、アルミナ、石英、珪酸塩類、珪酸アルミニウム類、ムライト、及びそれらの混合物よりなる群を選んだ金属酸化物化合物である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

該炭素含有化合物が、一酸化炭素、芳香族炭化水素類、非芳香族炭化水素類、酸素含有炭化水素類、他の炭化水素類、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 11】

該カーボンナノチューブの少なくとも 70% が二層カーボンナノチューブである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 12】

該カーボンナノチューブの一部がロープの形状である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 13】

該ロープが二層カーボンナノチューブを含む、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

600℃及び900℃の間の温度に維持された反応帯中の金属触媒粒子を炭素含有化合物と接触させてカーボンナノチューブを製造することを含むカーボンナノチューブの製造方法において、該金属触媒粒子が第Ⅵ族遷移金属及び第Ⅷ族遷移金属を含み、該第Ⅷ族遷移金属が該第Ⅵ族遷移金属よりも大きな質量で存在し、該カーボンナノチューブの少なくとも 30% が単層カーボンナノチューブである、方法。

【請求項 15】

該炭素含有化合物が、一酸化炭素、芳香族炭化水素類、非芳香族炭化水素類、酸素含有炭化水素類、他の炭化水素類、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

該金属触媒粒子が支持体と共に導入される、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 17】

該支持体が、アルミナ、石英、珪酸塩類、珪酸アルミニウム類、ムライト、及びそれらの混合物よりなる群から選ばれる金属酸化物化合物である、請求項 16 に記載の方法。